

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-295139

(P2001-295139A)

(43)公開日 平成13年10月26日(2001.10.26)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト\*(参考)

D 0 1 F 9/08

D 0 1 F 9/08

A 4 G 0 7 2

C 0 1 B 33/12

C 0 1 B 33/12

Z 4 L 0 3 7

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-108997(P2000-108997)

(22)出願日 平成12年4月11日(2000.4.11)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 宮田 浩克

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 黒田 一幸

東京都新宿区大久保3丁目4番1号

(74)代理人 100069017

弁理士 渡辺 徳廣

Fターム(参考) 4G072 AA25 BB04 BB15 BB16 GG01

GG03 HH30 RR05 UU11 UU15

4L037 AT03 CS23 FA03 FA05 PA42

PS02 UA14

(54)【発明の名称】 シリカメソ構造体ファイバー、メソポーラスシリカファイバー、シリカメソ構造体ファイバーの製造方法及びメソポーラスシリカファイバーの製造方法

(57)【要約】

【課題】 基板上に配列方向及び個々のファイバー中でのメソチャンネルの配列方向が一方に制御されているシリカメソ構造体ファイバー及びメソポーラスシリカファイバーを提供する。

【解決手段】 ラビング処理が施された高分子化合物の薄膜が表面に形成されている基板上に、酸性条件下、界面活性剤の存在下においてケイ素アルコキシドを加水分解して形成されたシリカメソ構造体ファイバーであって、該シリカメソ構造体ファイバーの配列方向及び個々のシリカメソ構造体ファイバー中でのメソチャンネルの配列方向が基板面内において一方に制御されているシリカメソ構造体ファイバー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラビング処理が施された高分子化合物の薄膜が表面に形成されている基板上に、酸性条件下、界面活性剤の存在下においてケイ素アルコキシドを加水分解して形成されたシリカメソ構造体ファイバーであって、該シリカメソ構造体ファイバーの配列方向及び個々のシリカメソ構造体ファイバー中でのメソチャンネルの配列方向が基板面内において一方向に制御されていることを特徴とするシリカメソ構造体ファイバー。

【請求項2】 請求項1記載の基板上に形成されたシリカメソ構造体ファイバーを基板から剥離したシリカメソ構造体ファイバーであって、該シリカメソ構造体ファイバー中でのメソチャンネルの配列方向が一方向に制御されていることを特徴とするシリカメソ構造体ファイバー。

【請求項3】 前記基板上に形成された薄膜の高分子化合物が、繰返し構造単位中に2つ以上の連続したメチレン基を含むことを特徴とする請求項1または2記載のシリカメソ構造体ファイバー。

【請求項4】 酸性条件下、界面活性剤の存在下においてケイ素アルコキシドを加水分解し、溶液中に保持した基板上にシリカメソ構造体を形成する方法において、基板表面に高分子化合物の薄膜を形成し、ラビング処理を施す工程、該基板上の高分子化合物の薄膜上に、基板上的ファイバーの配列方向及び個々のシリカメソ構造体ファイバー中でのメソチャンネルの配列方向が一方向に制御されたシリカメソ構造体ファイバーを形成する工程を有することを特徴とするシリカメソ構造体ファイバーの製造方法。

【請求項5】 酸性条件下、界面活性剤の存在下においてケイ素アルコキシドを加水分解し、溶液中に保持した基板上にシリカメソ構造体を形成する方法において、基板表面に高分子化合物の薄膜を形成し、ラビング処理を施す工程、該基板上の高分子化合物の薄膜上に、基板上的ファイバーの配列方向及び個々のシリカメソ構造体ファイバー中でのメソチャンネルの配列方向が一方向に制御されたシリカメソ構造体ファイバーを形成する工程、該ファイバーを基板から剥離する工程を有することを特徴とするシリカメソ構造体ファイバーの製造方法。

【請求項6】 酸性条件下、界面活性剤の存在下においてケイ素アルコキシドを加水分解し、溶液中に保持した基板上にシリカメソ構造体を形成する方法において、基板表面に耐酸性の金属層を形成する工程、該金属層上に高分子化合物の薄膜を形成し、ラビング処理を施す工程、該基板上の高分子化合物の薄膜上に、基板上的ファイバーの配列方向及び個々のシリカメソ構造体ファイバー中でのメソチャンネルの配列方向が一方向に制御されたシリカメソ構造体ファイバーを形成する工程、該ファイバーを基板から剥離する工程を有することを特徴とするシリカメソ構造体ファイバーの製造方法。

【請求項7】 前記基板上に形成された薄膜の高分子化合物が、繰返し構造単位中に2つ以上の連続したメチレン基を含むことを特徴とする請求項4乃至6のいずれかの項に記載のシリカメソ構造体ファイバーの製造方法。

【請求項8】 請求項1乃至3のいずれかに記載のシリカメソ構造体ファイバーから界面活性剤を除去したメソポーラスシリカファイバー。

【請求項9】 請求項4乃至6のいずれかに記載の方法によりシリカメソ構造体ファイバーを製造した後、さらに該シリカメソ構造体ファイバーから界面活性剤を除去することを特徴とするメソポーラスシリカファイバーの製造方法。

【請求項10】 前記界面活性剤を焼成により除去する請求項9記載のメソポーラスシリカファイバーの製造方法。

【請求項11】 前記界面活性剤を有機溶剤による抽出により除去する請求項9記載のメソポーラスシリカファイバーの製造方法。

【請求項12】 前記界面活性剤を超臨界状態の流体を用いた処理により除去する請求項9記載のメソポーラスシリカファイバーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリカメソ構造体ファイバー、メソポーラスシリカファイバー、シリカメソ構造体ファイバーの製造方法及びメソポーラスシリカファイバーの製造方法に関し、より詳しくは触媒や吸着剤等に用いられる無機酸化物多孔体の応用に関連した、細孔構造の制御されたシリカメソ構造体の新規なファイバーおよびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】多孔質材料は、吸着、分離など様々な分野で利用されている。IUPACによれば、多孔体は、細孔径が2 nm以下のマイクロポーラス、2～50 nmのメソポーラス、50 nm以上のマクロポーラスに分類される。マイクロポーラスな多孔体には天然のアルミノケイ酸塩、合成アルミノケイ酸塩等のゼオライト、金属リン酸塩等が知られている。これらは、細孔のサイズを利用した選択的吸着、形状選択的触媒反応、分子サイズの反応容器として利用されている。

【0003】報告されているマイクロポーラス結晶において、細孔径は最大で1.5 nm程度であり、さらに径の大きな固体の合成はマイクロポアには吸着できないような嵩高い化合物の吸着、反応を行うために重要な課題である。この様な大きなポアを有する物質としてシリカゲル、ピラー化粘土等が知られていたが、これらにおいては細孔径の分布が広く、細孔径の制御が問題であった。

【0004】この様な背景の中、径の揃ったメソポアが

蜂の巣状に配列した構造を有するメソポーラスシリカの合成が、ほぼ同時に異なる二つの方法で開発された。一方は、“Nature”第359巻、710頁に記載されているような界面活性剤の存在下において、ケイ素のアルコキシドを加水分解させて合成されるMCM-41と呼ばれる物質であり、他方は、“Journal of Chemical Society Chemical Communications”の1993巻、680頁に記載されているような、層状ケイ酸の一種であるカネマイトの層間にアルキルアンモニウムをインターカレートさせて合成されるFSM-16と呼ばれる物質である。

【0005】この両者ともに、界面活性剤の集合体が鋳型となってシリカの構造制御が行われていると考えられている。これらの物質は、ゼオライトのポアに入らないような嵩高い分子に対する触媒や吸着剤として非常に有用な材料である。

【0006】このような規則的な細孔構造を有するメソポーラスシリカは、種々のマクロスコピックな形態を示すことが知られている。例示すると、薄膜、ファイバー、微小球、モノリスなどが挙げられる。これらの多様な形態制御が可能であるがゆえに、メソポーラスシリカは、触媒、吸着剤以外に、光学材料や電子材料等の機能性材料への応用が期待されている。

【0007】これらの種々の形態の中でも、メソポーラスシリカファイバーは、もっとも応用研究が進んでいるもののひとつである。たとえば、“Advanced Materials”第11巻、632頁に記載されている、色素を把持したメソポーラスシリカファイバーでレーザー発振を確認した例や、“Science”第285巻、2113頁に記載されている、メソポーラスシリカファイバーを用いてポリエチレンの微細ファイバーを作成した例が代表的な例である。

【0008】メソポーラスシリカファイバーの製造方法として、従来、大別して2つの方法が報告されている。ひとつの方法は、“Chemistry of Materials”第9巻、2507頁に記載されているような、粘性の高い前駆体溶液を紡糸して作成するゾルゲル法を応用した方法であり、もうひとつの方法は、“Advanced Materials”第9巻、974頁に記載されているような、油相と水相の界面が存在する条件下において、アルコキシドの加水分解反応を行うことによって製造する方法である。前述したレーザー、およびポリエチレンファイバー形成に用いられたメソポーラスシリカファイバーは、この後者の方法を用いて製造されたものである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら従来のメソポーラスファイバーの製造方法には以下に述べるような問題点があった。

【0010】すなわち、粘性の高い溶液を紡糸してメソポーラスシリカファイバーを製造する方法の場合には、紡糸されたファイバーがガーゼ状の集合体を形成してしまうために個々のファイバーを制御性良く分離することが難しい。また、油相／液相界面においてメソポーラスシリカファイバーを析出させる方法の場合には、ファイバーのほかに粒子、膜等の他の形状のシリカが混入してしまい、ファイバーのみを分離する工程が煩雑であった。このため、メソポーラスシリカファイバーを選択的に、かつ制御性良く製造する技術が望まれていた。

【0011】本発明は、上記問題点を鑑みなされたもので、簡単な方法で任意の基板上に、配列方向及び個々のファイバー中でのメソチャンネルの配列方向が一方向に制御されているシリカメソ構造体ファイバー、メソポーラスシリカファイバーおよびそれらの製造方法を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、ラビング処理が施された高分子化合物の薄膜が表面に形成されている基板上に、酸性条件下、界面活性剤の存在下においてケイ素アルコキシドを加水分解して形成されたシリカメソ構造体ファイバーであって、該シリカメソ構造体ファイバーの配列方向及び個々のシリカメソ構造体ファイバー中でのメソチャンネルの配列方向が基板面内において一方向に制御されていることを特徴とするシリカメソ構造体ファイバーである。

【0013】また、本発明は、上記の基板上に形成されたシリカメソ構造体ファイバーを基板から剥離したシリカメソ構造体ファイバーであって、個々のシリカメソ構造体ファイバー中でのメソチャンネルの配列方向が一方向に制御されていることを特徴とするシリカメソ構造体ファイバーである。

【0014】前記基板上に形成された薄膜の高分子化合物が、繰り返し構造単位中に2つ以上の連続したメチレン基を含むことが好ましい。

【0015】また、本発明は、酸性条件下、界面活性剤の存在下においてケイ素アルコキシドを加水分解し、溶液中に保持した基板上にシリカメソ構造体を形成する方法において、基板表面に高分子化合物の薄膜を形成し、ラビング処理を施す工程、該基板上の高分子化合物の薄膜上に、基板上でのファイバーの配列方向及び個々のシリカメソ構造体ファイバー中でのメソチャンネルの配列方向が一方向に制御されたシリカメソ構造体ファイバーを形成する工程を有することを特徴とするシリカメソ構造体ファイバーの製造方法である。

【0016】また、本発明は、酸性条件下、界面活性剤の存在下においてケイ素アルコキシドを加水分解し、溶液中に保持した基板上にシリカメソ構造体を形成する方法において、基板表面に高分子化合物の薄膜を形成し、ラビング処理を施す工程、該基板上の高分子化合物の薄

膜上に、基板上でのファイバーの配列方向及び個々のシリカメソ構造体ファイバー中でのメソチャンネルの配列方向が一方に制御されたシリカメソ構造体ファイバーを形成する工程、該ファイバーを基板から剥離する工程を有することを特徴とするシリカメソ構造体ファイバーの製造方法である。

【0017】また、本発明は、酸性条件下、界面活性剤の存在下においてケイ素アルコキシドを加水分解し、溶液中に保持した基板上にシリカメソ構造体を形成する方法において、基板表面に耐酸性の金属層を形成する工程、該金属層上に高分子化合物の薄膜を形成し、ラビング処理を施す工程、該基板上の高分子化合物の薄膜上に、基板上でのファイバーの配列方向及び個々のシリカメソ構造体ファイバー中でのメソチャンネルの配列方向が一方に制御されたシリカメソ構造体ファイバーを形成する工程、該ファイバーを基板から剥離する工程を有することを特徴とするシリカメソ構造体ファイバーの製造方法である。

【0018】前記基板上に形成された薄膜の高分子化合物が、繰り返し構造単位中に2つ以上の連続したメチレン基を含むことが好ましい。

【0019】また、本発明は、上記のシリカメソ構造体ファイバーから界面活性剤を除去したメソポーラスシリカファイバーである。

【0020】また、本発明は、上記の方法によりシリカメソ構造体ファイバーを製造した後、さらに該シリカメソ構造体ファイバーから界面活性剤を除去することを特徴とするメソポーラスシリカファイバーの製造方法である。

【0021】前記界面活性剤の除去方法は、焼成により、有機溶剤による抽出により、または超臨界状態の流体を用いた処理により除去するのが好ましい。

【0022】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、簡単な方法で任意の基板上に、配向性を有するシリカメソ構造体ファイバーを、選択的に形成したものである。

【0023】すなわち、本発明は、表面に、ラビング処理が施された高分子化合物の薄膜が形成されている基板上に形成されたシリカメソ構造体ファイバーであって、該ファイバーの配列方向、及び個々のシリカメソ構造体ファイバー中でのメソチャンネルの配列方向が基板面内において一方に制御されていることを特徴とするシリカメソ構造体ファイバーである。また、本発明のシリカメソ構造体ファイバーは、基板上に形成された前述のシリカメソ構造体ファイバーを基板から剥離したものを包含する。

【0024】基板上に形成する薄膜の高分子化合物としては、繰り返し構造単位中に2つ以上の連続したメチレン基を含むような材料を用いた場合、特に一軸配向性に優れ、かつファイバー中でのメソチャンネルの規則性が

高いシリカメソ構造体ファイバーを得ることができる。

【0025】また、本発明は、酸性条件下、界面活性剤の存在下においてケイ素アルコキシドを加水分解し、溶液中に保持した基板上にシリカメソ構造体を形成する方法において、表面にラビング処理を施した高分子化合物の薄膜が形成されている基板を用い、基板上でのファイバーの配列方向、及び個々のシリカメソ構造体ファイバー中でのメソチャンネルの配列方向が一方に制御されたシリカメソ構造体ファイバーを形成したことを特徴とする、シリカメソ構造体ファイバーの製造方法、及び酸性条件下、界面活性剤の存在下においてケイ素アルコキシドを加水分解し、溶液中に保持した基板上にシリカメソ構造体を形成する方法において、表面にラビング処理を施した高分子化合物の薄膜が形成されている基板を用い、配列方向、及び内部のメソチャンネルの配列方向が一方に制御されたシリカメソ構造体ファイバーを基板上に形成した後に、前記ファイバーを基板から剥離したことを特徴とする、シリカメソ構造体ファイバーの製造方法である。

【0026】前記基板上に形成されたシリカメソ構造体ファイバーを基板から剥離する工程は、表面に耐酸性の金属層が形成され、さらに該金属層上にラビング処理が施されている高分子化合物薄膜が形成されている基板を用いた場合、簡単に、かつ完全に行うことができる。

【0027】さらに本発明は、以上のようにして製造されたシリカメソ構造体ファイバーの細孔中からテンプレート界面活性剤を除去したメソポーラスシリカファイバーである。界面活性剤の除去には、焼成、溶剤による抽出、及び超臨界状態の流体を用いた抽出等が用いられる。本発明のシリカメソ構造体ファイバーは、焼成によって形態を損なうことなく完全に界面活性剤を除去することができる。また、溶剤抽出を用いると、100%の界面活性剤の除去は困難ではあるものの、焼成に耐えられない材質の基板上にメソポーラスシリカファイバーを形成することが可能である。超臨界状態の流体を用いた抽出を用いると、界面活性剤をほぼ100%除去できる上に、界面活性剤の除去に伴うメソ構造の乱れを抑えることができる。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、実施態様を用いて本発明を説明する。本発明のシリカメソ構造体ファイバーの形成に用いる反応容器は、例えば図2の様な構成のもが用いられる。図2は、本発明のシリカメソ構造体ファイバーの製造方法において、シリカメソ構造体ファイバーを形成するための反応容器を示す概略図である。図中、21は反応容器、22は蓋、23は基板ホルダー、24はシール（リング）、25は基板を示す。

【0029】反応容器21の材質は、薬品、特に酸に対する耐性を有するものであれば特に限定はなく、ポリプロピレンやテフロン（登録商標）のようなものを用いる

ことができる。反応容器内には、耐酸性の材質の基板ホルダー２３が、例えば図２の様に置かれており、基板２５はこの基板ホルダー２３を用いて保持される。図２は基板を水平に保持する例を示してあるが、基板の保持は水平に限定されるものではない。

【００３０】図３は反応溶液中における基板の保持方法を示す説明図である。図３中、３１は反応溶液、３２は基板、３３はスペーサ、３４はカバーを示す。

【００３１】基板は、図３（Ａ）の様に基板３２を反応溶液３１の中に保持するのが一般的だが、図３（Ｂ）の様に基板３２の配向処理の施された側の表面を反応溶液表面に接するように保持した場合にも同様のファイバーを形成することができる。また、図３（Ｃ）に示すように、反応中に基板の表面を対流から保護するために、スペーサ３３を介してカバー３４を用いた場合に、形成されるメソポーラスシリカファイバーの均一性が向上する傾向がある。反応容器は、反応中に圧力がかかっても破壊されないように、さらにステンレスのような剛性の高い材質の密閉容器に入れることもある。

【００３２】この図３において、反応溶液は界面活性剤水溶液に塩酸等の酸を混合し、 $\text{SiO}_2$ の等電点である $\text{pH}=2$ 以下に調整したものに、テトラエトキシシランの様なケイ素のアルコキシドを混合したものである。界面活性剤は、４級アルキルアンモニウムのようなカチオン性界面活性剤、アルキルアミンやポリエチレンオキシドのような非イオン性界面活性剤等の中から適宜選択される。使用する界面活性剤の分子の長さは、目的のメソ構造の細孔径に応じて決められる。また、界面活性剤ミセルの径を大きくするために、メシチレンのような添加物を加えても良い。

【００３３】基板は、その表面に高分子化合物の薄膜が形成されていて、さらにこれに対してラビング処理を施したものをを用いる。高分子化合物の薄膜を形成する基板の材質に特に限定はないが、酸性条件に対して安定なものが好ましい。例示すると、石英ガラス、セラミクス、樹脂等が使用可能である。

【００３４】ラビング処理は、スピンコート等の手法により基板上にポリマーのコーティングを施し、これを布でラビングする方法が用いられる。通常、ラビング布はローラーに巻き付けられていて、回転するローラーを基板表面に接触させてラビングを行う。

【００３５】表面に形成する高分子化合物の薄膜には、ファイバー製造のための反応条件において変質しないものであれば特に限定はないが、その繰返し構造単位中に２つ以上の連続したメチレン基を含んでいるものを用いた場合に一軸配向性、及びメソ構造の規則性に優れたシリカメソ構造体ファイバーが得られる。繰返し構造単位中のメチレン基の数が、２以上２０以下である場合に特に一軸配向性の良好なシリカメソ構造体ファイバーが得られる。メチレン基の数が２０より大きくなる場合

には一軸配向性が低下する傾向があり、これは以下に述べるシリカメソ構造体ファイバーの析出時に反応温度を上げた際に、ラビングによって付与された高分子の配向性が失われてしまうためであると考えられている。

【００３６】本発明でラビング処理を施す高分子化合物の具体例としては、例えばポリイミドのような化合物をあげることができる。また、高分子化合物薄膜の膜厚は１～２０nmであり、好ましくは３～１０nmである。

【００３７】この様な条件で基板上にシリカメソ構造体ファイバーを析出させることができる。酸性側、特に等電点の近くでは $\text{SiO}_2$ の沈殿の発生速度は小さく、塩基性条件の下での反応の場合のようにアルコキシドの添加後瞬間的に沈殿が発生することはない。

【００３８】基板上に形成されるシリカメソ構造体ファイバーの形状、及びファイバー間の間隔は、溶液中の酸の濃度に大きく依存するため、使用する高分子材料に対して最適な濃度になるように調整する必要がある。使用する酸は、塩酸、硝酸の様な一般的な酸を用いることができる。

【００３９】析出させる際の温度には特に制約はなく、室温～１００℃程度の温度領域において選択される。反応時間は数時間～数ヶ月程度である。

【００４０】この様にして基板上に形成されたシリカメソ構造体ファイバーは、純水で洗浄した後に空气中で自然乾燥させ、最終的な一軸配向性シリカメソ構造体ファイバーが得られる。特に基板として、ラビング処理を施した高分子化合物の薄膜が形成されている下地に耐酸性の金属層を形成したものを使用すると、純水で洗浄しただけでシリカメソ構造体ファイバーは基板から剥離し、単独のシリカメソ構造体ファイバーが得られる。

【００４１】このシリカメソ構造体ファイバーから、細孔中に存在するテンプレートの界面活性剤ミセルを除去することでメソポーラスシリカファイバーを製造することができる。界面活性剤の除去には、焼成、溶剤による抽出及び超臨界状態の流体を用いた抽出等が用いられる。

【００４２】例えば、空气中、５５０℃で１０時間焼成することによって、メソ構造及びその一軸配向性をほとんど破壊することなくシリカメソ構造体ファイバーから完全に界面活性剤を除去することができる。また、溶剤抽出を用いると、１００％の界面活性剤の除去は困難ではあるものの、焼成に耐えられない材質の基板上にメソポーラスシリカファイバーを形成することが可能である。超臨界状態の流体を用いた抽出を用いると、界面活性剤をほぼ１００％除去できる上に、界面活性剤除去に伴う構造の乱れを最低限に抑えることができる。これら以外の方法であっても、メソ構造を破壊せずに界面活性剤を除去できる方法であれば適用することが可能である。

【００４３】以上説明した本発明の要旨は、第一にはラ

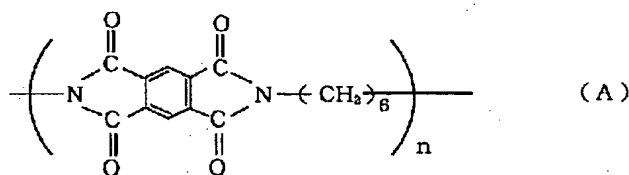
ビング処理を施した高分子化合物の薄膜の配向規制力によって基板上に析出するシリカメソ構造体ファイバーの配向を制御するというものであり、第二には析出の際の酸濃度を最適化することによって、薄膜ではなく、孤立した配向性ファイバーを得るというものである。

#### 【0044】

【実施例】以下、実施例を用いてさらに詳細に本発明を説明するが、本発明は、実施例に限定されるものではなく、材料、反応条件等は、同様な構造のシリカメソ構造体ファイバーが得られる範囲で自由に変えることが可能である。

#### 【0045】実施例1

本実施例は、高分子化合物の繰り返しユニット中、主鎖



【0048】このポリイミド膜に対して、下記の表1の条件でラビング処理を施し、基板として用いた。

表1 ポリイミドAのラビング条件

布材質	ナイロン
ローラー径 (mm)	24
押し込み (mm)	0.4
回転数 (rpm)	1000
ステージ速度 (mm/min)	600
繰り返し回転	2

【0050】セチルトリメチルアンモニウム塩化物2.82gを129mlの純水に溶解し、36%塩酸を20.6ml添加して2時間攪拌し、界面活性剤の酸性溶液とした。この溶液にテトラエトキシシラン(TEOS)1.78mlを加え、2分30秒攪拌し、上記基板を保持した基板ホルダーの入った図2の構成のテフロン容器中に入れ、基板が溶液中に保持されるようにした。基板の表面は、約0.2mmの厚さのスペーサを介して石英ガラスのカバーで覆い、対流の影響が配向に及ばないようにした。最終的な溶液組成はモル比で、 $H_2O = 100 : HCl = 3 : \text{セチルトリメチルアンモニウム塩化物} = 0.11 : TEOS = 0.10$ である。この容器に蓋をし、さらにステンレス製の密閉容器に入れた後に80℃に保ったオープン中に保持した。保持時間は48時間とした。

【0051】所定の時間反応溶液と接触させた基板は、容器から取り出し、純水で十分に洗浄した後に、室温において自然乾燥させた。

部に6個の連続したメチレン基を有するポリマー薄膜にラビング配向処理を施した基板を用いて、基板上に、一軸配向性シリカメソ構造体ファイバー及びメソポーラスシリカファイバーを製造した例である。

【0046】アセトン、イソプロピルアルコール、及び純水で洗浄し、オゾン発生装置中で表面をクリーニングした石英ガラス基板に、スピンコートによって、ポリアミック酸AのNMP溶液をスピンコートにより塗布し、200℃で1時間焼成して、以下の構造を有するポリイミドAを形成した。

#### 【0047】

#### 【化1】

#### 【0049】

#### 【表1】

【0052】反応溶液と48時間接触させた基板を乾燥させた後に、光学顕微鏡で観察された形状を模式的に図4に示す。図4は本発明の実施例1で製造した、基板上に形成された一軸配向性シリカメソ構造体ファイバー、及びメソポーラスシリカファイバーの模式図である。図中、41はシリカメソ構造体ファイバーを示す。

【0053】この図4に示したように、ラビングを施したポリイミド配向膜Aを形成した基板上では、一方向に配列した繊維状の構造体の形成が確認され、その繊維状構造体の配向方向は、ラビング方向に直交する方向であった。

【0054】本発明者らの詳細な検討の結果、基板上に形成される構造体の形態は、反応溶液中の塩酸の濃度に大きく依存し、塩酸濃度が高くなるに従って繊維状の粒子が分枝、合体し、繊維状の構造体から連続的な膜に変化していくことが明らかとなった。

【0055】本実施例で使用したポリイミド膜の場合には、反応溶液中の塩酸濃度が、水の量に対してモル比で

3/100 (塩酸/水) 以下のときに、分枝が少なく、独立した、アスペクト比が高い繊維状の構造体が基板上に形成された。一方、塩酸濃度が水の量に対してモル比で7/100 (塩酸/水) 以上になると、基板上に形成される構造体は完全な連続膜となった。

【0056】この繊維状構造体が形成された基板に対してX線回折分析を行った。その結果、面間隔3.60 nmの、ヘキサゴナル構造の(100)面に帰属される回折ピークが確認され、このファイバー状構造体がヘキサゴナルな細孔構造を有することが確認された。広角の領域には回折ピークが認められないことから、壁を構成するシリカは非晶質であることがわかった。この結果から、基板上に形成されたファイバー状構造体は、ヘキサゴナル構造のシリカメソ構造体であることが確認された。

【0057】このシリカメソ構造体ファイバー中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、面内X線回折分析による評価を行った。この方法は、“Chemistry of Materials” 第11巻、1609頁に記載されているような、基板に垂直な(110)面に起因するX線回折強度の面内回転依存性を測定するもので、メソチャンネルの配向方向とその分布を調べることができる。面内X線回折分析の結果、本実施例で製造されたファイバー状シリカメソ構造体中では、メソチャンネルはラビング方向に対して直交方向に配向しており、その配向方向の分布は半値幅が約15°であることが示された。

【0058】この、シリカメソ構造体ファイバーを形成した基板をマッフル炉に入れ、1℃/分の昇温速度で550℃まで昇温し、空気中で10時間焼成した。焼成後のファイバー状構造体の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。さらに、焼成後のファイバー状構造体の形成された基板のX線回折分析の結果、面間隔3.44 nmの強い回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。焼成後にも、広角領域には回折ピークは確認されおらず、壁のシリカは非晶質のままであることが確認された。また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられた。これより、基板上に一軸配向したメソポーラスシリカファイバーの形成が確認された。

【0059】焼成後のメソポーラスシリカファイバーに対しても面内X線回折分析を行い、(110)面回折強度の面内回転角度依存性を調べたところ、配向方向の分布は半値幅が約15°であり、このことから、本実施例で作成したシリカメソ構造体は、焼成後にもメソチャンネルの一軸配向性をほぼ完全に保持していることが確かめられた。

【0060】焼成前後のメソポーラスシリカファイバー

を、ファイバーの長軸方向に対して垂直に切断し、断面の透過電子顕微鏡観察を行ったところ、両者ともに、ヘキサゴナル構造の細孔が確認され、メソポアがメソポーラスシリカファイバーの長軸方向に沿って、すなわちラビング方向に対して直交方向に配向していることが確認された。

【0061】シリカメソ複合体ファイバーの断面をラビング方向に対して直交する方向から観察した場合のTEM像の模式図を図1に示す。図1は本発明の実施例1で製造した配向したシリカメソ構造体ファイバー、及びメソポーラスシリカファイバーの断面模式図である。図1中、11は石英ガラス基板、12はラビングを施した配向膜、13は界面活性剤ロッド状ミセルまたは空孔、14はメソポーラスシリカファイバーを示す。

【0062】図1では、メソポーラスシリカファイバーの断面を台形状に描いているが、ファイバーの断面は必ずしも台形であるとは限らない。焼成によって、メソポーラスシリカファイバーの基板への密着性は大きく向上した。これは、下地の石英とメソポーラスシリカ層とがシラノールの脱水縮合による部分的な結合を形成したことによると考えられる。

【0063】実施例2

本実施例は、表面に耐酸性の金属層を形成し、さらにラビング処理を施したポリイミド薄膜を形成した基板を用い、この基板上に形成されたシリカメソ構造体ファイバーを基板から剥離して単体のメソ構造体を作成し、さらに作成したシリカメソ構造体ファイバーから、溶剤抽出によって界面活性剤を除去することによってメソポーラスシリカファイバーを製造した例である。

【0064】清浄な石英ガラス基板上に膜厚約200 nmの白金をスパッタリングにより蒸着し、アセトン、イソプロピルアルコール、及び純水で洗浄し、オゾン発生装置中で表面をクリーニングした後に、スピンコートによって、実施例1で使用したものと同一ポリアミック酸AのNMP溶液をスピンコートにより塗布し、200℃で1時間焼成して、ポリイミドAを形成した。

【0065】これに対して、実施例1と同じ条件でラビング処理を施し、基板として用いた。この基板を、実施例1と同じ手順に従って、モル比で、 $H_2O=100$  :  $HCl=3$  : セチルトリメチルアンモニウム塩化物 =  $0.11$  :  $TEOS=0.10$  の組成の反応溶液中に、実施例1と同様にカバーを施して保持し、80℃で48時間反応させた。

【0066】所定の時間反応溶液と接触させた基板は、容器から取り出し、慎重に純水で洗浄した。表面に金属層の形成されている基板を用いた場合には、反応溶液から取り出し、カバーを外して洗浄を行う際に、シリカメソ構造体ファイバーは基板から剥離し、純水中に浮遊する。この、水中に浮遊しているシリカメソ構造体薄膜を、他の基板もしくはメッシュ上に移し取り、単独のシ

リカメソ構造体ファイバーを得た。得られたシリカメソ構造体ファイバーの光学顕微鏡写真を図5に示す。図5は本発明の実施例2で製造された、基板から剥離した後のシリカメソ構造体ファイバーの繊維の形状を示す光学顕微鏡写真（倍率100倍）である。

【0067】表面に金属を形成した基板において、シリカメソ構造体ファイバーが剥離しやすい原因に関しては未だ不明であるが、ポリイミド膜の密着性が劣っていることが一因であると考えられる。

【0068】剥離したシリカメソ構造体ファイバーを基板上に移し取り、X線回折分析を行ったところ、実施例1で観測されたのと同じX線回折パターンが観測され、ヘキサゴナル配列のメソポアの構造が確認された。

【0069】このようにして作成したシリカメソ構造体薄膜をエタノール中に浸漬し、70℃で24時間抽出を試みたところ、一度の抽出によって90%以上の界面活性剤が、合成されたシリカメソ構造体から除去された。同じ抽出操作を2回繰り返した試料では、95%以上の界面活性剤を除去することができた。この工程により、最終的に抽出後の薄膜を乾燥させエタノールを除去することによって、メソポーラスシリカファイバーを得た。ファイバーの形状は溶剤抽出によって大きく変化することはなかった。

【0070】界面活性剤を抽出した後のメソポーラスシリカファイバーのX線回折分析により、界面活性剤除去後もヘキサゴナルなメソ構造は保持されていることが明らかとなった。

【0071】本実施例に用いた、溶剤抽出により界面活性剤ミセルを除去する方法は、界面活性剤を完全に除去することは困難であるものの、酸化雰囲気における熱処理に弱い樹脂のような基板上に形成されたシリカメソ複合体薄膜から界面活性剤を除く方法として有効である。

【0072】また、この溶剤抽出による界面活性剤の除去では、焼成による除去に比較して、最終的に得られるメソポーラスシリカファイバー中のシラノール基の量を高レベルに保つことができるという効果がある。

【0073】本実施例では、金属層を表面に形成することによって、シリカメソ構造体ファイバーが表面から剥離しやすいようにしたが、剥離するためには必ずしも表面に金属層が形成されていなければならないわけではなく、金属層が形成されていない実施例1の基板を用いた場合にも、例えば機械的に表面をこすることによってシリカメソ構造体ファイバーを剥離することが可能である。

#### 【0074】実施例3

本実施例は、実施例2で得られた単独のシリカメソ構造体ファイバーから、超臨界状態の流体を用いた抽出によって界面活性剤を除去してメソポーラスシリカを製造した例である。実施例2と同じ手順で、基板から剥離したシリカメソ構造体ファイバーを製造した。

【0075】このメソ構造体ファイバーをエタノール中に浸漬し、複合体中の液相を完全にエタノールに置換する。この場合、実施例2で述べたように、エタノール中に界面活性剤は溶出してくる。この後、ファイバー試料を図6のような構成の超臨界乾燥装置中に入れ、二酸化炭素を流体として用いて、31℃、7.38×10<sup>6</sup>Pa（72.8気圧）の超臨界条件で有機物の抽出を行った。赤外吸収スペクトル等の分析により、超臨界条件の下で乾燥させた後のメソポーラスシリカ中には有機物はほとんど残存しておらず、ほぼ完全に界面活性剤を除去することができたことが確認された。

【0076】図6は、本発明の実施例3で使用した超臨界乾燥装置であり、61はCO<sub>2</sub>ボンベ、62はチャージ、63はポンプ、64はプレヒータ、65は抽出器、66はヒーター、67はセパレーター、68はガスメータ、69はバルブを示す。

【0077】本実施例で用いた方法は、実施例2で述べた溶剤による抽出法よりも複雑な装置が必要となるが、低温において、より完全に界面活性剤を除去できる方法である。この方法も、実施例2の溶剤抽出法と同様に、焼成による界面活性剤の除去に比較して、製造したメソポーラスシリカファイバー中のシラノール基の量を高レベルに保つことができるという効果がある。

【0078】また、超臨界状態の流体を用いた乾燥では、乾燥時に発生する応力を零にすることができるため、メソ構造を全く破壊することなしにメソポーラスシリカ薄膜を得ることができる。

#### 【0079】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、高分子化合物の薄膜を形成した後にラビング処理を施した基板を用い、かつシリカメソ構造体形成時の塩酸濃度を最適化することにより、基板上でメソチャンネルの方向が揃ったシリカメソ構造体ファイバー、及びメソポーラスシリカファイバーを得ることができる。

【0080】さらに、基板上に形成されたこれらのファイバーを基板から剥離することによって、単独のシリカメソ構造体ファイバー、及びメソポーラスシリカファイバーを製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で製造した配向したシリカメソ構造体ファイバー、及びメソポーラスシリカファイバーを示す断面模式図である。

【図2】本発明のシリカメソ構造体ファイバーの製造方法において、シリカメソ構造体ファイバーを形成するための反応容器を示す概略図である。

【図3】反応溶液中における基板の保持方法を示す説明図である。

【図4】本発明の実施例1で製造した、基板上に形成された一軸配向性シリカメソ構造体ファイバー及びメソポーラスシリカファイバーを示す模式図である。



【図5】本発明の実施例2で製造された、基板から剥離した後のシリカメソ構造体ファイバーの繊維の形状を示す光学顕微鏡写真（倍率100倍）である。

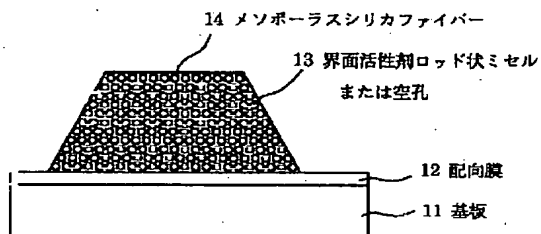
【図6】本発明の実施例3で使用した超臨界乾燥装置の構成を示す概略図である。

【符号の説明】

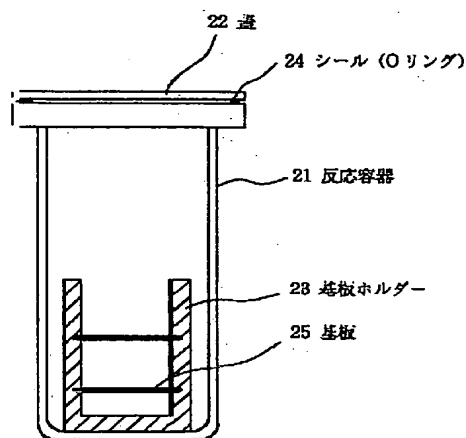
- 11 石英ガラス基板
- 12 配向膜
- 13 界面活性剤ロッド状ミセルまたは空孔
- 14 メソポーラスシリカファイバー
- 21 反応容器
- 22 蓋
- 23 基板ホルダー
- 24 シール（Oリング）
- 25 基板

- 31 反応溶液
- 32 基板
- 33 スペーサ
- 34 カバー
- 41 シリカメソ構造体ファイバー
- 61 CO<sub>2</sub> ボンベ
- 62 チラー
- 63 ポンプ
- 64 プレヒータ
- 65 抽出器
- 66 ヒータ
- 67 セパレータ
- 68 ガスメータ
- 69 バルブ

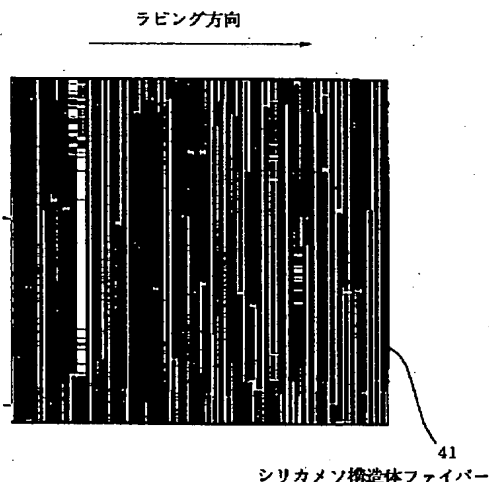
【図1】



【図2】



【図4】

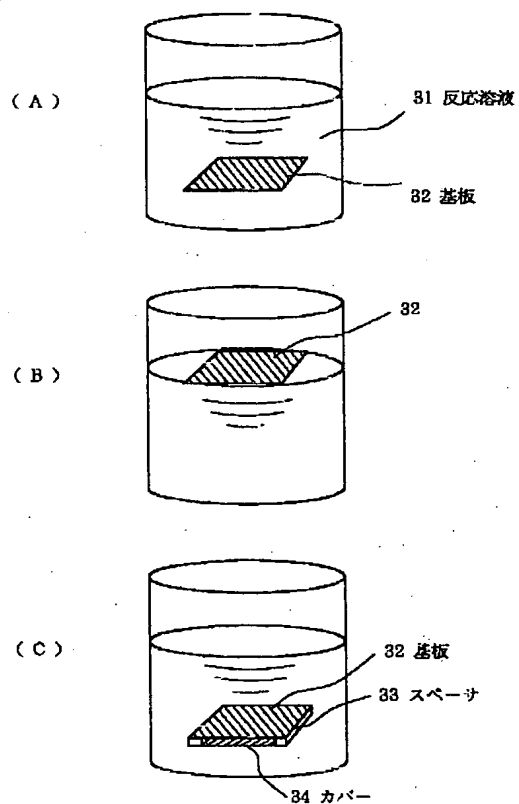


【図5】

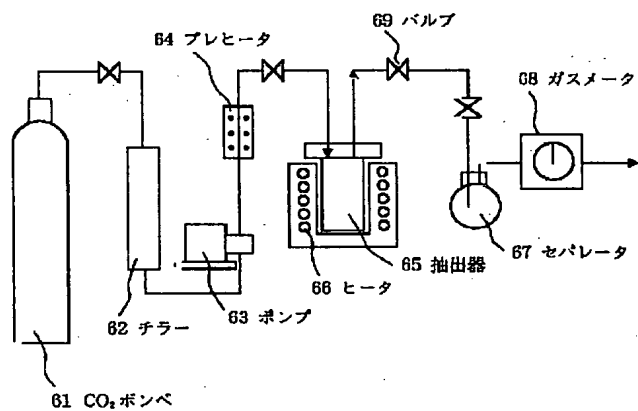


( 倍率 100倍 )

【図3】



【図6】



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-295139

(43)Date of publication of application : 26.10.2001

---

(51)Int.Cl.

D01F 9/08

C01B 33/12

---

(21)Application number : 2000-108997

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 11.04.2000

(72)Inventor : MIYATA HIROKATSU  
KURODA KAZUYUKI

---

**(54) SILICA MESOSTRUCTURE FIBER, MESOPOROUS SILICA FIBER, METHOD FOR PRODUCING SILICA MESOSTRUCTURE FIBER, AND METHOD FOR PRODUCING MESOPOROUS SILICA FIBER**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide silica mesostructure fibers in which the oriented direction of the fibers on a substrate and the direction of the mesochannels oriented in each fiber are both controlled in one direction, and to provide mesoporous silica fibers.

**SOLUTION:** The silica mesostructure fibers are formed by hydrolyzing silicon alkoxide under an acidic condition in the presence of a surfactant, on the substrate having a thin coating film of a high-molecular compound subjected to a rubbing treatment on the surface. The direction of the oriented silica mesostructure fibers, and the direction of the mesochannels oriented in each silica mesostructure fiber are controlled in one direction on the face of the substrate.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and IPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim 1] The silica meso structure fiber which is a silica meso structure fiber with which the thin film of the high molecular compound with which rubbing processing was performed was formed by hydrolyzing a silicon alkoxide under existence of a surfactant under the acid condition on the substrate currently formed in the front face, and is characterized by for the array direction of this silica meso structure fiber and the array direction of the meso channel in the inside of each silica meso structure fiber to be controlled by the one direction in a substrate side.

[Claim 2] The silica meso structure fiber which is a silica meso structure fiber which exfoliated from the substrate the silica meso structure fiber formed on the substrate according to claim 1, and is characterized by the array direction of the meso channel in the inside of this silica meso structure fiber being controlled by the one direction.

[Claim 3] The silica meso structure fiber according to claim 1 or 2 with which the high molecular compound of the thin film formed on said substrate is characterized by including two or more continuous methylene groups in a repeat structural unit.

[Claim 4] In the approach of forming the silica meso structure on the substrate which hydrolyzed the silicon alkoxide under existence of a surfactant under the acid condition, and was held in the solution. The process which forms the thin film of a high molecular compound in a substrate front face, and performs rubbing processing. On the thin film of the high molecular compound on this substrate The manufacture approach of the silica meso structure fiber characterized by having the process which forms the silica meso structure fiber by which the array direction of the fiber on a substrate and the array direction of the meso channel in the inside of each silica meso structure fiber were controlled by the one direction.

[Claim 5] In the approach of forming the silica meso structure on the substrate which hydrolyzed the silicon alkoxide under existence of a surfactant under the acid condition, and was held in the solution. The process which forms the thin film of a high molecular compound in a substrate front face, and performs rubbing processing. The process which forms the silica meso structure fiber by which the array direction of the fiber on a substrate and the array direction of the meso channel in the inside of each silica meso structure fiber were controlled by the one direction on the thin film of the high molecular compound on this substrate, The manufacture approach of the silica meso structure fiber characterized by having the process which exfoliates this fiber from a substrate.

[Claim 6] In the approach of forming the silica meso structure on the substrate which hydrolyzed the silicon alkoxide under existence of a surfactant under the acid condition, and was held in the solution. The thin film of a high molecular compound is formed on the process which forms an acid-proof metal layer in a substrate front face, and this metal layer. The process which forms the silica meso structure fiber by which the array direction of the fiber on a substrate and the array direction of the meso channel in the inside of each silica meso structure fiber were controlled by the one direction on the thin film of the high molecular compound on the process which performs rubbing processing, and this substrate. The manufacture approach of the silica meso structure fiber characterized by having the process which exfoliates this fiber from a

substrate.

[Claim 7] The manufacture approach of a silica meso structure fiber given in claim 4 to which the high molecular compound of the thin film formed on said substrate is characterized by including two or more continuous methylene groups in a repeat structural unit thru/or one term of 6.

[Claim 8] The meso porous silica fiber which removed the surface active agent from the silica meso structure fiber according to claim 1 to 3.

[Claim 9] The manufacture approach of the meso porous silica fiber characterized by removing a surface active agent from this silica meso structure fiber further after manufacturing a silica meso structure fiber by the approach according to claim 4 to 6.

[Claim 10] The manufacture approach of a meso porous silica fiber according to claim 9 that baking removes said surface active agent.

[Claim 11] The manufacture approach of a meso porous silica fiber according to claim 9 that the extract by the organic solvent removes said surfactant.

[Claim 12] The manufacture approach of the meso porous silica fiber according to claim 9 removed by processing using the fluid of a supercritical condition of said surfactant.

[\*Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and IMPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the new fiber and its manufacture approach of the silica meso structure by which the pore structure relevant to application of the inorganic oxide porous body used for a catalyst, an adsorbent, etc. was controlled in more detail about the manufacture approach of a silica meso structure fiber, a meso porous silica fiber, and silica meso structure FAIBA, and the manufacture approach of a meso porous silica fiber.

[0002]

[Description of the Prior Art] The porous material is used in various fields, such as adsorption and separation. According to IUPAC, a porous body is classified into meso porous and macro porous 50nm or more porous pole diameters are micro porous 2nm or less and 2-50nm. a micro — zeolites, such as a natural aluminosilicate and a synthetic aluminosilicate, metallic phosphate, etc. are known by the porous porous body. These are used as a reaction container of the alternative adsorption using the size of pore, configuration alternative catalytic reaction, and molecule size.

[0003] \*\* which a pole diameter is about 1.5nm at the maximum, and cannot stick to composition of a solid-state with a still bigger path in the micro porous crystal reported at micro pore — in order to perform adsorption of a high compound and a reaction, it is an important technical problem. Although silica gel, pillar-sized clay, etc. were known as matter which has such big pore, in these, distribution of a pole diameter was large, and control of a pole diameter was a problem. [0004] Composition of the meso porous silica which has the structure which the meso pore to which the path was equal arranged in the shape of [ of a bee ] a blow hole was developed by the two approaches of being mostly different in coincidence in such a background. In the bottom of existence of the 359th volume and a surfactant which is indicated by 710 pages one side — "Nature" — It is the matter called MCM-41 which are made to hydrolyze the alkoxide of silicon and are compounded. Another side 1993 volumes of "Journal of Chemical Society Chemical Communications". It is the matter called FSM-16 which are made to intercalate alkylammonium between the layers of the money dynamite which is a kind of a stratified silicic acid which is indicated by 680 pages, and are compounded.

[0005] These both are considered that the aggregate of a surfactant serves as mold and structure control of a silica is performed. \*\* by which these matter does not go into the pore of a zeolite — it is an ingredient very useful as a catalyst or an adsorbent to a high molecule. [0006] It is known that the meso porous silica which has such regular pore structure shows various macroscopic gestalten. Instantiation mentions a thin film, a fiber, a minute ball, a monolith, etc. Although these various gestalt control is possible therefore, as for the meso porous silica, the application to high-performance material, such as an optical material and an electronic ingredient, is expected in addition to the catalyst and the adsorbent.

[0007] Also in these various gestalten, although the application study is progressing most, the number of meso porous silica fibers is one. for example, "Advanced Materials" — the example which checked laser oscillation with the meso porous silica fiber which is indicated by the 11th volume and 632 pages, and which grasped coloring matter, and "Science" — the example which

created the detailed fiber of polyethylene using the meso porous silica fiber indicated by the 285th volume and 2113 pages is a typical example.

[0008] As the manufacture approach of a meso porous silica fiber, conventionally, it divides roughly and two approaches are reported. one approach — "Chemistry of Materials" — the 9th volume It is an approach adapting the sol-gel method which carries out spinning of the viscous high precursor solution which is indicated by 2507 pages, and creates it. Another approach "Advanced Materials" — it is the approach of manufacturing by performing the hydrolysis reaction of an alkoxide to the bottom of the condition in which the interface of the 9th volume, an oil phase which is indicated by 974 pages, and the aqueous phase exists. The laser mentioned above and the meso porous silica fiber used for polyethylene fiber formation are manufactured using the approach of this latter.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there was a trouble which is described below in the manufacture approach of the meso porous fiber of these former.

[0010] That is, in the case of the approach of carrying out spinning of the viscous high solution, and manufacturing a meso porous silica fiber, in order that the fiber by which spinning was carried out may form a gauze-like aggregate, it is difficult [ it ] to separate each fiber with a sufficient controllability. Moreover, the process which the silica of other configurations, such as a particle and film, other than a fiber mixes in the case of the approach of depositing a meso porous silica fiber in an oil phase / liquid phase interface, and divides only a fiber into it was complicated. For this reason, a technique of manufacturing a meso porous silica fiber with an alternatively and sufficient controllability was desired.

[0011] This invention was made in view of the above-mentioned trouble, and aims at offering the silica meso structure fiber with which the array direction and the array direction of the meso channel in the inside of each fiber are controlled by the easy approach by the one direction on the substrate of arbitration, meso porous silica fibers, and those manufacture approaches.

[0012]

[Means for Solving the Problem] This invention namely, on the substrate with which the thin film of the high molecular compound with which rubbing processing was performed is formed in the front face It is the silica meso structure fiber formed in the bottom of existence of a surfactant by hydrolyzing a silicon alkoxide under an acid condition. It is the silica meso structure fiber characterized by the array direction of this silica meso structure fiber and the array direction of the meso channel in the inside of each silica meso structure fiber being controlled by the one direction in a substrate side.

[0013] Moreover, this invention is the silica meso structure fiber which exfoliated from the substrate the silica meso structure fiber formed on the above-mentioned substrate, and is a silica meso structure fiber characterized by the array direction of the meso channel in the inside of each silica meso structure fiber being controlled by the one direction.

[0014] It is desirable that the high molecular compound of the thin film formed on said substrate contains two or more continuous methylene groups in a repeat structural unit.

[0015] Moreover, this invention hydrolyzes a silicon alkoxide under existence of a surfactant under an acid condition, and sets it to the approach of forming the silica meso structure on the substrate held in the solution. The process which forms the thin film of a high molecular compound in a substrate front face, and performs rubbing processing. On the thin film of the high molecular compound on this substrate The array direction of the fiber on a substrate and the array direction of the meso channel in the inside of each silica meso structure fiber are the manufacture approaches of the silica meso structure fiber characterized by having the process which forms the silica meso structure fiber controlled by the one direction.

[0016] Moreover, this invention hydrolyzes a silicon alkoxide under existence of a surfactant under an acid condition, and sets it to the approach of forming the silica meso structure on the substrate held in the solution. The process which forms the thin film of a high molecular compound in a substrate front face, and performs rubbing processing. The process which forms the silica meso structure fiber by which the array direction of the fiber on a substrate and the array direction of the meso channel in the inside of each silica meso structure fiber were

controlled by the one direction on the thin film of the high molecular compound on this substrate. It is the manufacture approach of the silica meso structure fiber characterized by having the process which exfoliates this fiber from a substrate.

[0017] Moreover, this invention hydrolyzes a silicon alkoxide under existence of a surfactant under an acid condition, and sets it to the approach of forming the silica meso structure on the substrate held in the solution. The thin film of a high molecular compound is formed on the process which forms an acid-proof metal layer in a substrate front face, and this metal layer. The process which forms the silica meso structure fiber by which the array direction of the fiber on a substrate and the array direction of the meso channel in the inside of each silica meso structure fiber were controlled by the one direction on the thin film of the high molecular compound on the process which performs rubbing processing, and this substrate. It is the manufacture approach of the silica meso structure fiber characterized by having the process which exfoliates this fiber from a substrate.

[0018] It is desirable that the high molecular groups in a repeat structural unit contains two or more continuous methylene groups in a repeat structural unit.

[0019] Moreover, this invention is the meso porous silica fiber which removed the surface active agent from the above-mentioned silica meso structure fiber.

[0020] Moreover, this invention is the manufacture approach of the meso porous silica fiber characterized by removing a surface active agent from this silica meso structure fiber further, after manufacturing a silica meso structure fiber by the above-mentioned approach.

[0021] As for the removal approach of said surfactant, it is desirable that an extract according to an organic solvent by baking or the processing using the fluid of a supercritical condition removes.

[0022] Hereafter, this invention is explained to a detail. This invention forms alternatively the silica meso structure fiber which has a stacking tendency on the substrate of arbitration by the easy approach.

[0023] That is, this invention is the silica meso structure fiber formed on the substrate with which the thin film of the high molecular compound with which rubbing processing was performed is formed in the front face, and is a silica meso structure fiber characterized by the array direction of this fiber and the array direction of the meso channel in the inside of each silica meso structure fiber being controlled by the one direction in a substrate side. Moreover, the silica meso structure fiber of this invention includes what exfoliated from the substrate the above-mentioned silica meso structure fiber formed on the substrate.

[0024] When an ingredient which contains two or more continuous methylene groups in a repeat structural unit is used as a high molecular compound of the thin film formed on a substrate, it excels especially in uniaxial orientation nature, and a silica meso structure fiber with the high regularity of the meso channel in the inside of a fiber can be obtained.

[0025] Moreover, this invention hydrolyzes a silicon alkoxide under existence of a surfactant under an acid condition, and sets it to the approach of forming the silica meso structure on the substrate held in the solution. The substrate with which the thin film of the high molecular compound which performed rubbing processing is formed in the front face is used. It is characterized by forming the silica meso structure fiber by which the array direction of the fiber on a substrate and the array direction of the meso channel in the inside of each silica meso structure fiber were controlled by the one direction. In the approach of forming the silica meso structure on the substrate which hydrolyzed the silicon alkoxide under existence of a surfactant under the manufacture approach of a silica meso structure fiber, and the acid condition, and was held in the solution. The substrate with which the thin film of the high molecular compound which performed rubbing processing is formed in the front face is used. After the array direction and the array direction of an internal meso channel form on a substrate the silica meso structure fiber controlled by the one direction, it is the manufacture approach of the silica meso structure fiber characterized by exfoliating said fiber from a substrate.

[0026] The process which exfoliates from a substrate the silica meso structure fiber formed on said substrate can be performed simply and completely, when the substrate with which an acid-proof metal layer is formed in a front face, and the high-molecular-compound thin film with

which rubbing processing is performed is further formed on this metal layer is used.

[0027] Furthermore, this invention is the meso porous silica fiber which removed the surface active agent of a template out of the pore of the silica meso structure fiber manufactured as mentioned above. Baking, the extract by the solvent, the extract using the fluid of a supercritical condition, etc. are used for removal of a surfactant. The silica meso structure fiber of this invention can remove a surfactant completely, without spoiling a gestalt by baking. Moreover, if solvent extraction is used, although removal of 100% of surfactant is difficult, it is possible to form a meso porous silica fiber on the substrate of the quality of the material which cannot bear baking. If the extract using the fluid of a supercritical condition is used, a surfactant can be removed upwards about 100% and turbulence of the meso structure accompanying removal of a surfactant can be suppressed.

[0028]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained using an embodiment. that of a configuration [like drawing 2] whose reaction container used for formation of the silica meso structure fiber of this invention is — although — it is used. Drawing 2 is the schematic diagram showing the reaction container for forming a silica meso structure fiber in the manufacture approach of the silica meso structure fiber of this invention. Among drawing, in a lid and 23, a substrate electrode holder and 24 show a seal (O ring), and, as for 21, 25 shows [a reaction container and 22] a substrate.

[0029] If the quality of the material of the reaction container 21 has the resistance over a chemical, especially an acid, there is especially no limitation and it can use a thing like polypropylene or Teflon (trademark). Into the reaction container, the substrate electrode holder 23 of the acid-proof quality of the material is placed like drawing 2, and a substrate 25 is held using this substrate electrode holder 23. Although drawing 2 has shown the example which holds a substrate horizontally, maintenance of a substrate is not limited horizontally.

[0030] Drawing 3 is the explanatory view showing the maintenance approach of the substrate in a reaction solution. Among drawing 3, in a reaction solution and 32, a substrate and 33 show a spacer and 34 shows [31] covering.

[0031] Although it is common to hold a substrate 32 in the reaction solution 31 like drawing 3 (A) as for the substrate, also when the near front face where orientation processing of a substrate 32 was performed like drawing 3 (B) is held so that a reaction solution front face may be touched, it can form the same fiber. Moreover, when covering 34 is used through a spacer 33 in order to protect the front face of a substrate from the convection current during a reaction as shown in drawing 3 (C), there is an inclination for the homogeneity of the meso porous silica fiber formed to improve. A reaction container may be put into the well-closed container of the rigid high quality of the material still like stainless steel so that it may not be destroyed, even if a pressure is applied during a reaction.

[0032] In this drawing 3, a reaction solution mixes acids, such as a hydrochloric acid, in a surfactant water solution, and it is SiO<sub>2</sub>. To what was adjusted to less than [pH=2] which is the isoelectric point, the alkoxide of silicon like a tetra-ethoxy silane is mixed. A surface active agent is suitably chosen from a cationic surface active agent like the 4th class alkylammonium, alkylamine, a nonionic surfactant like polyethylene oxide, etc. The die length of the molecule of the surfactant to be used is decided according to the pole diameter of the target meso structure. Moreover, in order to enlarge the path of a surface-active-agent micell, an additive like a mesitylene may be added.

[0033] The thin film of a high molecular compound is formed in the front face, and what performed rubbing processing to this further is used for a substrate. Although there is especially no limitation in the quality of the material of the substrate which forms the thin film of a high molecular compound, a stable thing is desirable to acid conditions. If it illustrates, quartz glass, ceramics, resin, etc. are usable.

[0034] Rubbing processing performs coating of a polymer on a substrate by the technique of a spin coat etc., and the approach of carrying out rubbing of this with cloth is used. Usually, the rubbing cloth is twisted around the roller, contacts the rotating roller on a substrate front face, and performs rubbing.

[0035] If it does not deteriorate in the thin film of the high molecular compound formed in a front face in the reaction condition for fiber manufacture, there will be especially no limitation in it, but when what contains two or more continuous methylene groups in the repeat structural unit is used, the silica meso structure fiber excellent in uniaxial orientation nature and the regularity of meso structure is obtained. When the number of the methylene groups in a repeat structural unit is 20 or less [ 2 or more ], the good silica meso structure fiber of especially uniaxial orientation nature is obtained. When the number of methylene groups becomes larger than 20, there is an inclination for uniaxial orientation nature to fall, and it is thought that this is because the stacking tendency of the macromolecule given by rubbing will be lost when reaction temperature is raised at the time of a deposit of the silica meso structure fiber described below.

[0036] As an example of a high molecular compound of performing rubbing processing, a compound like polyimide can be raised with this invention, for example. Moreover, the thickness of a high-molecular-compound thin film is 1-20nm, and is 3-10nm preferably.

[0037] A silica meso structure fiber can be deposited on a substrate on such conditions. Near the isoelectric point, it is especially SiO2 an acidity side. The generating rate of precipitate is small and precipitate does not generate it momentarily after addition of an alkoxide like [ in the case of the reaction under basic conditions ].

[0038] In order to be greatly dependent on the concentration of the acid in a solution, it is necessary to adjust the configuration of the silica meso structure fiber formed on a substrate, and spacing between fibers so that it may become the optimal concentration to the polymeric materials to be used. A hydrochloric acid and a common acid like a nitric acid can be used for the acid to be used.

[0039] There is especially no constraint in the temperature at the time of making it deposit, and it is chosen as it in an about [ room temperature -100 degree C ] temperature field. Reaction time is several hours - about several months.

[0040] Thus, after pure water washes the silica meso structure fiber formed on the substrate, it is made to season naturally in air, and a final uniaxial orientation nature silica meso structure fiber is obtained. If the thing in which the acid-proof metal layer was formed is used for the substrate in which the thin film of the high molecular compound which performed rubbing processing is formed especially as a substrate, a silica meso structure fiber will exfoliate from a substrate only by pure water washing, and an independent silica meso structure fiber will be obtained.

[0041] A meso porous silica fiber can be manufactured by removing the surface-active-agent micell of the template which exists in pore from this silica meso structure fiber. Baking, the extract by the solvent, the extract using the fluid of a supercritical condition, etc. are used for removal of a surfactant.

[0042] For example, a surfactant can be completely removed from a silica meso structure fiber by calcinating at 550 degrees C for 10 hours among air, without destroying most of meso structure and its uniaxial orientation nature. Moreover, if solvent extraction is used, although removal of 100% of surfactant is difficult, it is possible to form a meso porous silica fiber on the substrate of the quality of the material which cannot bear baking. If the extract using the fluid of a supercritical condition is used, a surfactant can be removed upwards about 100% and turbulence of the structure accompanying surfactant removal can be suppressed to minimum. Even if it approaches other than these, it is possible to apply, if it is the approach that a surfactant can be removed without destroying meso structure.

[0043] By saying in the first place that the orientation of the silica meso structure fiber which deposits on a substrate is controlled by orientation restraining force of the thin film of the high molecular compound which performed rubbing processing, and optimizing the acid concentration in the case of a deposit to the second, the summary of this invention explained above is not a thin film, and obtains the isolated stacking tendency fiber.

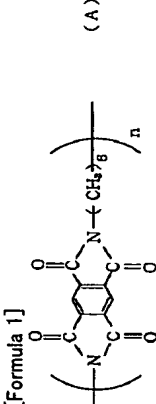
[0044]

[Example] Although this invention is hereafter explained further to a detail using an example, this invention is not limited to an example and an ingredient, a reaction condition, etc. can be freely changed in the range in which the silica meso structure fiber of the same structure is obtained.

[0045] Example 1 this example is an example which manufactured the uniaxial orientation nature silica meso structure fiber and the meso porous silica fiber on the substrate using the substrate which performed rubbing orientation processing to the polymer thin film which has six continuous methylene groups in the principal chain section among the repeat unit of a high molecular compound.

[0046] With the spin coat, the NMP solution of polyamic acid A was applied with the spin coat, it calcinated at 200 degrees C for 1 hour, and the polyimide A which has the following structures was formed in the quartz-glass substrate which washed with an acetone, isopropyl alcohol, and pure water, and cleaned the front face in the ozone generator.

[0047]



[0048] To this polyimide film, rubbing processing was performed on condition that the following table 1, and it used as a substrate.

[Table 1]

表 1 ポリイミドAのラビング条件	
布材質	ナイロン
ローラー径 ( mm )	24
押し込み ( mm )	0.4
回転数 ( rpm )	1000
スチーチ速度 ( mm/min )	600
繰り返し回転	2

[0050] 2.82g of cetyl trimethylammonium chlorides was dissolved in the pure water of 1 129m, and the hydrochloric acid was added one time 20.6m 38%, and it agitated for 2 hours, and considered as the acidic solution of a surfactant. Tetrapod ethoxy silane (TEOS) 1.78ml is added to this solution, and it agitates for 2 minutes and 30 seconds, and puts in into the Teflon container of the configuration of drawing 2 containing the substrate electrode holder holding the above-mentioned substrate, and the substrate was held in the solution. The front face of a substrate was covered with covering of quartz glass through the spacer with a thickness of about 0.2mm, and it was made for the effect of the convection current to be less than orientation. A final solution presentation is a mole ratio and is H2 O=100:HCl=3:cetyl trimethylammonium chloride =0.11:TEOS=0.10. This container was covered, and after putting into the well-closed container of further the product made from stainless steel, it held in the oven kept at 80 degrees C. The holding time was made into 48 hours.

[0051] The substrate contacted in the predetermined time amount reaction solution was made to season naturally in a room temperature, after it took out from a container and pure water fully washed.

[0052] After drying the substrate contacted in the reaction solution for 48 hours, the configuration observed with the optical microscope is typically shown in drawing 4 . Drawing 4 is the mimetic diagram of the uniaxial orientation nature silica meso structure fiber which was manufactured in the example 1 of this invention and which was formed on the substrate, and a meso porous silica fiber. 41 show a silica meso structure fiber among drawing.

[0053] As shown in this drawing 4 , on the substrate in which the polyimide orientation film A

which gave rubbing was formed, formation of the fibrous structure arranged to the one direction was checked, and the direction of orientation of that fibrous structure was a direction which intersects perpendicularly in the direction of rubbing.

[0054] As a result of a detailed examination of this invention persons, it was greatly dependent on the concentration of the hydrochloric acid in a reaction solution, and the gestalt of the structure formed on a substrate became clear [ branching and that coalesce and a fibrous particle changes from the fibrous structure to the continuous film ] as hydrochloric-acid concentration became high.

[0055] At the time of below 3/100 (a hydrochloric acid/water), in the case of the polyimide film used by this example, as for branching, there was little hydrochloric-acid concentration in a reaction solution to the amount of water at a mole ratio, and the independent fibrous structure with a high aspect ratio was formed on the substrate. On the other hand, when hydrochloric-acid concentration became by the mole ratio to the amount of water 7 / more than 100 (a hydrochloric acid/water), the structure formed on a substrate became the perfect continuation film.

[0056] It analyzed by X-ray diffraction to the substrate with which this fibrous structure was formed. Consequently, the diffraction peak which belongs to the field (100) of the hexagonal structure of 3.60nm of spacings was checked, and it was checked that this fiber-like structure has hexagonal pore structure. Since a diffraction peak was not accepted in the field of a wide angle, it turned out that the silica which constitutes a wall is amorphous. From this result, it was checked that the fiber-like structure formed on the substrate is the silica meso structure of hexagonal structure.

[0057] In order to evaluate quantitatively the uniaxial orientation nature of the meso channel in this silica meso structure fiber, evaluation by the X-ray diffraction analysis within a field was performed. This approach — "Chemistry of Materials" — the field internal-version dependency of the X diffraction reinforcement resulting from a field perpendicular (110) to the 11th volume and a substrate which is indicated by 1609 pages can be measured, and the direction of orientation and distribution of a meso channel can be investigated. As a result of the X-ray diffraction analysis within a field, in the fiber-like silica meso structure manufactured by this example, orientation of the meso channel is carried out in the rectangular direction to the direction of rubbing, and, as for distribution of the direction of orientation, it was shown that half-value width is about 15 degrees.

[0058] The substrate in which this silica meso structure fiber was formed was put into the muffle furnace, the temperature up was carried out to 550 degrees C with 1-degree-C programming rate for /, and it calcinated in air for 10 hours. As compared with baking before, the big difference was not accepted in the configuration of the fiber-like structure after baking. Furthermore, as a result of X-ray diffraction analysis of the substrate with which the fiber-like structure after baking was formed, the strong diffraction peak of 3.44nm of spacings was observed, and it was confirmed that hexagonal pore structure is held. After baking, the diffraction peak was not checked in a wide angle field, but it was checked that the silica of a wall is still amorphous. Moreover, it was confirmed that the organic substance component resulting from a surfactant does not remain in the sample after this baking by analysis of an infrared absorption spectrum etc. From this, the formation of a meso porous silica fiber which carried out uniaxial orientation on the substrate was checked.

[0059] When X-ray diffraction analysis within a field was performed also to the meso porous silica fiber after baking and the field internal-version angular dependence of field (110) diffraction reinforcement was investigated, it was confirmed that the silica meso structure to which distribution of the direction of orientation is about 15 degrees, and half-value width created it by this example from this holds the uniaxial orientation nature of a meso channel nearly completely also after baking.

[0060] When the meso porous silica fiber before and behind baking was perpendicularly cut to the direction of a major axis of a fiber and transmission electron microscope observation of a cross section was performed, the pore of hexagonal structure was checked and it was checked for both that meso pore is carrying out orientation in the rectangular direction to the direction of

rubbing along the direction of a major axis of a meso porous silica fiber. [0061] from the direction which intersects perpendicularly the cross section of a silica meso complex fiber to the direction of rubbing — since — the mimetic diagram of the TEM image at the time of observing is shown in drawing 1. Drawing 1 is the cross section of the silica meso structure fiber which was manufactured in the example 1 of this invention and which carried out orientation, and a meso porous silica fiber. As for the orientation film with which 11 gave the quartz-glass substrate among drawing 1, and 12 gave rubbing, and 13, a surface-active-agent rod-like micell or a hole, and 14 show a meso porous silica fiber.

[0062] In drawing 1, although the cross section of a meso porous silica fiber is drawn on trapezoidal shape, the cross section of a fiber is not necessarily a trapezoid. By baking, the adhesion to the substrate of a meso porous silica fiber improved greatly. It is thought that this is because the quartz of a substrate and the meso porous silica layer formed partial association by the dehydration condensation of a silanol.

[0063] Example 2 this example is an example which manufactured the meso porous silica fiber by removing a surface active agent by solvent extraction from the silica meso structure fiber which exfoliated from the substrate the silica meso structure fiber formed on this substrate using the substrate which formed the acid-proof metal layer in the front face, and formed the polyimide thin film which performed rubbing processing further, created the meso structure of a simple substance, and was created further.

[0064] After having vapor-deposited platinum of about 200nm of thickness by sputtering on the pure quartz-glass substrate, and an acetone, isopropyl alcohol, and pure water having washed and cleaning a front face in an ozone generator, with the spin coat, the NMP solution of the same polyamic acid A as what was used in the example 1 was applied with the spin coat, it calcinated at 200 degrees C for 1 hour, and Polyimide A was formed.

[0065] On the other hand, on the same conditions as an example 1, rubbing processing was performed and it used as a substrate. According to the same procedure as an example 1, this substrate was covered like the example 1, was held by the mole ratio in the reaction solution of a presentation of  $H_2O=100:HCl=3:cetyl\ trimethylammonium\ chloride=0.11:TEOS=0.10$ , and was made to react at 80 degrees C for 48 hours.

[0066] The substrate contacted in the predetermined time amount reaction solution was picked out from the container, and pure water washed it carefully. When the substrate with which the metal layer is formed in the front face is used, in case it takes out from a reaction solution and washes by removing covering, a silica meso structure fiber exfoliates from a substrate, and floats in pure water. The silica meso structure thin film which is floating to underwater [ this ] was moved on other substrates or a mesh, and the independent silica meso structure fiber was obtained. The optical microscope photograph of the obtained silica meso structure fiber is shown in drawing 5. Drawing 5 is an optical microscope photograph (one 100 times the scale factor of this) in which the configuration of the fiber of the silica meso structure fiber after exfoliating from the substrate manufactured in the example 2 of this invention is shown.

[0067] It is thought that it is a cause that the adhesion of the polyimide film is inferior about the cause by which a silica meso structure fiber tends to exfoliate on the substrate in which the metal was formed on the front face although it is still unknown.

[0068] When analyzed by X-ray diffraction by moving the exfoliative silica meso structure fiber on a substrate, the same X diffraction pattern as having been observed in the example 1 was observed, and the structure of the meso pore of a hexagonal array was checked.

[0069] Thus, when the created silica meso structure thin film was immersed into ethanol and the extract was tried at 70 degrees C for 24 hours, 90% or more of surfactant was once removed from the compounded silica meso structure by the extract. By the sample which repeated the same extract operation twice and performed it, 95% or more of surfactant was removable. The meso porous silica fiber was obtained by drying the thin film after an extract finally and removing ethanol according to this process. The configuration of a fiber did not change with solvent extraction a lot.

[0070] By X-ray diffraction analysis of the meso porous silica fiber after extracting a surface active agent, the meso structure where after surface-active-agent removal was hexagonal



became clear [ being held ].

[0071] The approach used for this example solvent extraction removes a surfactant micell is effective as an approach excluding a surfactant from the silica meso complex thin film formed on a substrate like resin weak to heat treatment in an oxidizing atmosphere, although it is difficult to remove a surfactant completely.

[0072] Moreover, in removal of the surfactant by this solvent extraction, it is effective in the ability to maintain at a high level the amount of the silanol group in the meso porous silica fiber finally obtained as compared with removal by baking.

[0073] Although it was made for a silica meso structure fiber to tend to exfoliate from a front face by forming a metal layer in a front face in this example it is possible to exfoliate a silica meso structure fiber by rubbing a front face mechanically, also when the substrate of an example 1 with which the metal layer must not necessarily be formed in the front face, and the metal layer is not formed is used, in order to exfoliate.

[0074] Example 3 this example is an example which removed the surfactant and manufactured the meso porous silica by the extract using the fluid of a supercritical condition from the independent silica meso structure fiber obtained in the example 2. In the same procedure as an example 2, the silica meso structure fiber which exfoliated from the substrate was manufactured.

[0075] This meso structure fiber is immersed into ethanol, and the liquid phase in complex is completely permuted by ethanol. In this case, as the example 2 described, a surfactant is eluted in ethanol. Then, the fiber sample was paid into the supercritical drying equipment of a configuration like drawing 6, and the organic substance was extracted on supercritical conditions (31 degrees C and 7.38x106Pa (72.8 atmospheric pressures)), using a carbon dioxide as a fluid. It was checked that the organic substance was hardly able to remain in the meso porous silica after making it dry under supercritical conditions, but the surfactant had been removed nearly completely by analysis of an infrared absorption spectrum etc.

[0076] the supercritical drying equipment which used drawing 6 in the example 3 of this invention -- it is -- 61 -- CO2 bomb and 62 -- a chiller and 63 -- a pump and 64 -- in a pre-heater and 65, a separator and 68 show a gas meter and, as for an extractor and 66, 69 shows a bulb, as for a heater and 67.

[0077] The approach used by this example is an approach that a surfactant can be removed more completely, in low temperature, although equipment more complicated than the extraction method by the solvent stated in the example 2 is needed. This approach is also effective in the ability to keep the amount of the silanol group in manufactured meso porous silica FAIBA being the same as that of the solvent extraction process of an example 2 to a high level as compared with removal of the surface active agent by baking.

[0078] Moreover, in the desiccation using the fluid of a supercritical condition, since stress generated at the time of desiccation can be made into zero, a meso porous silica thin film can be obtained, without completely destroying meso structure.

[0079]

[Effect of the Invention] As explained above, after forming the thin film of a high molecular compound, according to this invention, the silica meso structure fiber to which the direction of a meso channel was equal on the substrate, and a meso porous silica fiber can be obtained by optimizing the hydrochloric-acid concentration at the time of silica meso structure formation, using the substrate which performed rubbing processing.

[0080] Furthermore, an independent silica meso structure fiber and a meso porous silica fiber can be manufactured by exfoliating from a substrate these fibers formed on the substrate.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

- [Drawing 1] It is the cross section showing the silica meso structure fiber which was manufactured in the example 1 of this invention, and which carried out orientation, and a meso porous silica fiber.
- [Drawing 2] In the manufacture approach of the silica meso structure fiber of this invention, it is the schematic diagram showing the reaction container for forming a silica meso structure fiber.
- [Drawing 3] It is the explanatory view showing the maintenance approach of the substrate in a reaction solution.
- [Drawing 4] It is the mimetic diagram showing the uniaxial orientation nature silica meso structure fiber and meso porous silica fiber which were manufactured in the example 1 of this invention, and which were formed on the substrate.
- [Drawing 5] It is the optical microscope photograph (one 100 times the scale factor of this) in which the configuration of the fiber of the silica meso structure fiber after exfoliating from the substrate manufactured in the example 2 of this invention is shown.
- [Drawing 6] It is the schematic diagram showing the configuration of the supercritical drying equipment used in the example 3 of this invention.
- [Description of Notations]
- 11 Quartz-Glass Substrate
- 12 Orientation Film
- 13 Surfactant Rod-like Micell or Hole
- 14 Meso Porous Silica Fiber
- 21 Reaction Container
- 22 Lid
- 23 Substrate Electrode Holder
- 24 Seal (O Ring)
- 25 Substrate
- 31 Reaction Solution
- 32 Substrate
- 33 Spacer
- 34 Covering
- 41 Silica Meso Structure Fiber
- 61 CO2 Bomb
- 62 Chiller
- 63 Pump
- 64 Pre-heater
- 65 Extractor
- 66 Heater
- 67 Separator
- 68 Gas Meter
- 69 Bulb

[Translation done.]